

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-88023

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 B 67/50		C 0 9 B 67/50	Z
C 0 7 D 519/00	3 1 1	C 0 7 D 519/00	3 1 1
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁)

(21)出願番号	特願平8-243381	(71)出願人	000103895 オリエント化学工業株式会社 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号
(22)出願日	平成8年(1996)9月13日	(72)発明者	山▲崎▼ 康寛 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社研究所内
		(72)発明者	黒田 和義 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社研究所内
		(72)発明者	高木 謙治 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社研究所内
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)

(54)【発明の名称】 新規な結晶変態を有する $\mu$ -オキソーガリウムフタロシアニンダイマー及びこれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】 実用レベルの感光体及びハイガンマー感光体のような有機光導電性材料に用いた場合にも、安定で、電気特性が良好である新規な結晶変態を有する $\mu$ -オキソーガリウムフタロシアニンダイマー、および感光特性、耐久性に優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】  $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $6.8^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $19.0^\circ$ 、 $19.6^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $26.9^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する $\mu$ -オキソーガリウムフタロシアニンダイマー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $6.8^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $19.0^\circ$ 、 $19.6^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $26.9^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [A 型]。

【請求項 2】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.1^\circ$  に回折ピークを示し、 $7.1^\circ$  以外に明確な回折ピークを示さない  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [アモルホス型]。

【請求項 3】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $8.1^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $9.2^\circ$ 、 $10.4^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $15.9^\circ$ 、 $17.0^\circ$ 、 $21.7^\circ$ 、 $22.3^\circ$ 、 $22.9^\circ$ 、 $24.3^\circ$ 、 $28.8^\circ$ 、 $29.4^\circ$  及び  $30.5^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [B 型]。

【請求項 4】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.7^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $24.9^\circ$  及び  $26.3^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [C 型]。

【請求項 5】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.3^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $22.6^\circ$ 、 $22.5^\circ$  及び  $27.8^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [D 型]。

【請求項 6】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.7^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $24.2^\circ$  及び  $27.6^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [E 型]。

【請求項 7】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.7^\circ$ 、 $8.2^\circ$ 、 $11.1^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $15.3^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 、 $18.8^\circ$ 、 $22.1^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $27.0^\circ$ 、 $28.7^\circ$ 、 $29.1^\circ$  及び  $29.4^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [F 型]。

【請求項 8】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 、 $21.9^\circ$ 、 $22.2^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、 $25.8^\circ$  及び  $28.2^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [G 型]。

【請求項 9】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.6^\circ$ 、 $16.4$

、 $25.1^\circ$  及び  $26.6^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [H 型]。

【請求項 10】 CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $6.5^\circ$ 、 $13.1^\circ$ 、 $19.0^\circ$ 、 $19.7^\circ$ 、 $25.4^\circ$  及び  $26.3^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [I 型]。

【請求項 11】 クロロガリウムフタロシアニンを得る工程、得られたクロロガリウムフタロシアニンを濃硫酸を用いてアシッドベーススティングする工程、及び水不混和性有機溶媒中で加熱脱水する工程、を包含する請求項 1 記載の  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [A 型] の製造方法。

【請求項 12】 請求項 11 記載の方法で得られた  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [A 型] を乾式粉碎する工程を包含する請求項 2 記載の  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [アモルホス型] の製造方法。

【請求項 13】 請求項 12 記載の方法で得られた  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを有機溶媒中単純分散もしくは湿式粉碎する工程を包含する請求項 3 ~ 10 のいずれか記載の  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーの製造方法。

【請求項 14】 請求項 1 ~ 10 のいずれか記載の結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを電荷発生材として用いた電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光導電性材料に有用な新規な結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーおよびそれを電荷発生材料として用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真感光体は、電子写真技術に応用した複写機、プリンターなどに広く適用されている。従来、この電子写真感光体としては、白色光に光感度を有する無定形セレン等に代表される無機感光体が使用されてきた。しかしこの無機感光体は、人体に有害なセレンや硫化カドミウムを用いており廃棄のコストが高くなる問題があった。また、一般に蒸着法により製造するため生産コストが高くなり、小型・低価格機への適用が不利であるという問題を有していた。

【0003】 現在では、半導体レーザーの発信波長域である 800nm 前後に感度を有する有機光導電物質が電荷発生材として注目されている。このような有機光導電性物質を有効成分とする有機光導電性材料も多数提案されており、例えば、スクエアリウム系、アズレニウム系、フタロシアニン系の化合物を電荷発生材として含む負帯電型の有機感光体が挙げられる。この種の有機感光体は、

導電性基体上に電荷発生材と電荷輸送材を構成成分として含む感光層を備え、単層構造のものと、機能が分離した二層構造のものがある。

【0004】しかし、これらの有機感光体は、帯電および露光を繰返す使用状況においては帯電性、暗減衰および残留電位のような電気特性及び耐久性が不十分である。

【0005】そこで、機能分離型感光体の電荷発生層に用いられる電荷発生材として、可視光～長波長の光に対して高感度と高耐久性を有する有機光導電性物質が望まれている。

【0006】フタロシアニンは、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニンの中心金属種などにより様々な電気特性を有し、製造方法、処理方法の違いによって、或いは同じ構造のフタロシアニンであってもスタッキング状態の違いによって、電気特性が大きく変化することはよく知られている。

【0007】特に、有機化合物のスタッキング状態は、化合物の結晶変態で決まるので、結晶変態は電子状態、とりわけπ電子系の摂動を変え、有機感光材等の電子材料としての特性を有効に変える要因となる。このためにチタニルやバナジル等の金属フタロシアニン、或いはX型無金属フタロシアニン等の電子写真感光体への適用が提案がされ、一部実用化されている。

【0008】クロロガリウムフタロシアニンやヒドロキシガリウムフタロシアニンについても、種々の結晶変態が研究され、電子写真感光体への適用が提案されている。例えば、特開平5-98181号、同5-194523号、同5-247361号、同6-11873号、同6-73303号ではクロロガリウムフタロシアニンが提案されている。また、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの新規な結晶変態に関しては、特開平5-249716号、同5-263007号、同5-279591号等がある。

【0009】しかしながら、有機感光体の電荷発生材料に用いた場合の光感度と耐久性においては、まだ不十分で、改善の余地があり、このような用途に適した新規なフタロシアニンの結晶変態の開発が強く望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、実用レベルの感光体及びハイガンマー感光体のような有機光導電性材料に用いた場合にも、安定で、電気特性が良好である（例えば、帯電性が良好で、暗減衰が小さく、残留電位が小さい。）新規な結晶変態を有するμ-オキソガリウムフタロシアニンダイマーおよびそれを電荷発生材料として用いた耐久性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、CuKα線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度（ $2\theta \pm$

0.2°）の：

【0012】(1) 6.8°、12.9°、19.0°、19.6°、20.3°、25.5°、25.9°及び26.9°に回折ピークを示す結晶変態を有するA型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「A型ダイマー」又は単に「A型」と言う。）；

(2) 7.1°に回折ピークを示し、7.1°以外に明確な回折ピークを示さないアモルホス型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「アモルホス型ダイマー」又は単に「アモルホス型」と言う。）；

(3) 8.1°、8.7°、9.2°、10.4°、15.1°、15.9°、17.0°、21.7°、22.3°、22.9°、24.3°、28.8°、29.4°及び30.5°に回折ピークを示す結晶変態を有するB型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「B型ダイマー」又は単に「B型」と言う。）；

(4) 7.7°、16.0°、24.9°及び26.3°に回折ピークを示す結晶変態を有するC型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「C型ダイマー」又は単に「C型」と言う。）；

(5) 7.3°、8.8°、22.6°、22.5°及び27.8°に回折ピークを示す結晶変態を有するD型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「D型ダイマー」又は単に「D型」と言う。）；

(6) 7.7°、16.3°、24.2°及び27.6°に回折ピークを示す結晶変態を有するE型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「E型ダイマー」又は単に「E型」と言う。）；

(7) 7.7°、8.2°、11.1°、12.4°、13.3°、15.3°、18.5°、18.8°、22.1°、22.5°、25.5°、27.0°、28.7°、29.1°及び29.4°に回折ピークを示す結晶変態を有するF型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「F型ダイマー」又は単に「F型」と言う。）；

(8) 7.4°、9.9°、12.5°、12.9°、16.1°、18.5°、21.9°、22.2°、24.0°、25.1°、25.8°及び28.2°に回折ピークを示す結晶変態を有するG型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「G型ダイマー」又は単に「G型」と言う。）；

(9) 7.6°、16.4°、25.1°及び26.6°に回折ピークを示す結晶変態を有するH型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「H型ダイマー」又は単に「H型」と言う。）；及び

(10) 6.5°、13.1°、19.0°、19.7°、25.4°及び26.3°に回折ピークを示す結晶変態を有するI型μ-オキソガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「I型ダイマー」又は単に「I型」と言う。）；

を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成できる。 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーについての上記A~I型の結晶変態は新規である。本発明はこれらの製造方法も提供する。

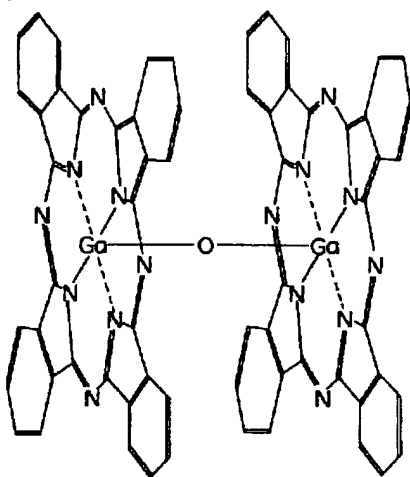
【0013】更に、本発明は、上記の $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを電荷発生材として用いた電子写真感光体を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーは、式

【0015】

【化1】



【0016】で示す化合物である。 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーは、一般に、以下に説明する方法により得られる。

【0017】まず、1-クロロナフタレン及びキノリンのような高沸点有機溶媒中、フタロニトリルもしくは1,3-ジイミノイソインドリンを塩化ガリウムと共に反応さ

加水分解

Cl-GaPc  $\xrightarrow{\text{アジドベースティング}}$  青色固体

【0024】上記の方法によれば、本発明のA型ダイマーが得られる。A型ダイマーの特異な結晶変態は新規である。

【0025】上記のA型ダイマーを乾式粉碎することにより、アモルホス型ダイマーが得られる。

【0026】本発明において、「乾式粉碎」とは、溶媒を用いないで粉碎する操作をいう。「粉碎」とは、固体に機械的な力を加えて細分化することをいう。粉碎は、一般にボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライターおよび自動乳鉢のような粉碎装置を用いて行う。必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズおよびアルミナビーズのような粉碎媒体を用いる。

【0027】乾式粉碎は、結晶変態の変化が進行しなく

＊せ、クロロガリウムフタロシアニンを得る。反応物の精製は、熱時濾過後、熱DMFおよびDMFにより洗浄して行う。

【0018】得られたクロロガリウムフタロシアニンを加水分解することによりヒドロキシガリウムフタロシアニンを得る。具体的な操作は公知である。

【0019】例えば、クロロガリウムフタロシアニンを酸性もしくはアルカリ性溶液中で加水分解するか、濃硫酸によりアシッドベースティングを行うことにより、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを得る。これらの方法は、例えば、特開平1-221459号公報及び特開平5-279591号公報に記載されている。

【0020】濃硫酸を用いるアシッドベースティングとは、顔料を濃硫酸、好ましくは濃度90%以上の硫酸に溶解し、溶解物を氷水中に投入して、顔料を微細化及び精製する操作をいう。

【0021】次に、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンを水不混和性の高沸点有機溶媒中で加熱脱水することにより、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを得ることができる。例えば、*o*-ジクロロベンzenのような溶媒中、還流攪拌して、生成する水を反応系内から除去し、反応生成物を濾取し、DMFで洗浄し、DMFをメタノール等で置換後、乾燥、粉碎する。

【0022】但し、本発明では、以下のスキームに示すように、クロロガリウムフタロシアニン(Cl-GaPc)を濃硫酸を用いてアシッドベースティングを行い、その後、得られた青色固体を水不混和性の有機溶媒(例えば*o*-ジクロロベンzen)中で加熱脱水する方法によって $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー(PcGa-O-GaPc)を得る。

【0023】

【化2】

脱水

$\xrightarrow{\text{o-ジクロロベンzen}}$  PcGa-O-GaPc

なるまで行う。一般に、室温で20~100時間、好ましくは48~72時間行われる。乾式粉碎工程が20時間を下回ると結晶変態の形成が不十分となり、100時間を上回って行っても一般に有意な効果が得られない。

【0028】例えば、試験用分散器(所謂ペイントシェーカー)を用い、試料7gに5mmφガラスビーズ80gを充填するような場合は、48~72時間乾式粉碎を行う。

【0029】本発明の他の $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーの新規な結晶変態は、上記の方法で得られたアモルホス型ダイマーを、所定の溶媒中で、湿式粉碎、又は加熱もしくは室温下で単分散して得られる。

【0030】本発明において、「湿式粉碎」とは、溶媒の

存在下に粉碎する操作をいう。一般に上記「乾式粉碎」と同様な粉碎装置を用いて行う。必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズおよびアルミナビーズのような粉碎媒体を用いる。「単純分散」とは、粉体を溶媒の存在下に攪拌して溶媒中に細粒として浮遊させることをいう。

【0031】湿式粉碎もしくは単純分散で用いる溶媒は、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを溶解しないものである。所望の結晶変態に応じて、ケトン系、アルコール系、グリコール系、(ホルム)アミド系、ピロリドン系、エーテル系、酢酸エステル系及び芳香族系から選ばれる。

【0032】ケトン系溶媒としては、例えば、シクロヘキサノン、ジイソプロピルケトン、メチルエチルケトン(MEK)及びメチルイソブチルケトン(MIBK)等；アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールのような低級アルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール及びオクチルアルコールのような一価のアルコール；グリコール系溶媒としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びプロピレングリコールのようなアルキレングリコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなアルキレングリコールモノアルキルエーテル(セロソルブ類)；モノグライム、ジグライム、トリグライム及びテトラグライムのようなエチレングリコールジアルキルエーテル；(ホルム)アミド系溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等；エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、エチルエーテル及びブチルエーテルのような鎖状または環状のエーテル系溶媒；酢酸エステル系溶媒としては、酢酸エチル及び酢酸ブチル等；芳香族系溶媒としては、トルエン、*o*-キシレン及びテトラリンのような炭化水素系溶媒、*o*-ジクロロベンゼン、クロロナフタレン、プロモナフタレン及びキノリンのような高沸点の芳香族炭化水素系溶媒；等が挙げられる。

【0033】本発明のB型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、グリコール系溶媒、好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、特にエチレングリコールが挙げられる。

【0034】本発明のC型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、ケトン系溶媒、好ましくはシクロヘキサノン、ジイソプロピルケトン、特にシクロヘキサノンが挙げられる。

【0035】本発明のD型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、炭素数5以上のアルコール系溶媒、好ましくはアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、特にアミルアルコールが挙げられる。

【0036】本発明のE型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、(ポリ)エチレングリコールジアルキルエーテル系溶媒、好ましくはジグライム、トリグライム、テトラグライム、特にジグライムが挙げられる。

【0037】本発明のF型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル系溶媒、好ましくはエチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)、プロピレングリコールモノメチルエーテル、特にメチルセロソルブが挙げられる。

【0038】本発明のG型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、DMF、トルエン、酢酸エチル、トリグライム、特に好ましくはDMFのようなアミド系溶媒が挙げられる。

【0039】本発明のH型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルアルコールやエチルアルコールのような炭素数4以下の低級アルコール、N-メチル-2-ピロリドン、好ましくは低級アルコール系又はケトン系溶媒が挙げられる。

【0040】本発明のI型ダイマーを製造する際に用いる溶媒としては、*o*-ジクロロベンゼン、クロロナフタレン、プロモナフタレン、キノリンのような高沸点の芳香族炭化水素系溶媒、好ましくは1-クロロナフタレンが挙げられる。

【0041】湿式粉碎は、上述の特定の溶媒を用いて結晶変態の変化が進行しなくなるまで行う。一般には、室温～溶媒の還流温度で5～50時間、好ましくは10～20時間行われる。湿式粉碎工程が5時間を下回ると結晶変態の形成が不十分となり、50時間を上回って行っても一般に有意な効果が得られない。

【0042】例えば、用いる溶媒がエチレングリコールの場合、アモルホス型ダイマーを室温で、約16時間湿式粉碎することにより本発明のB型ダイマーが得られる。

【0043】単純分散は、上述の特定の溶媒を用いて結晶変態の変化が進行しなくなるまで行う。一般には、室温～溶媒の還流温度で5～50時間、好ましくは10～20時間行われる。湿式粉碎工程が5時間を下回ると結晶変態の形成が不十分となり、50時間を上回って行っても一般に有意な効果が得られない。

【0044】例えば、用いる溶媒がシクロヘキサノンの場合、アモルホス型ダイマーを還流下、約30～40時間単純分散させることによりC型ダイマーが得られる。用いる溶媒がアミルアルコールの場合、アモルホス型ダイマーを還流下、約10時間単純分散させることによりD型ダイマーが得られる。用いる溶媒がジグライムの場合、アモルホス型ダイマーを還流下、約24時間単純分散させることによりE型ダイマーが得られる。用いる溶

媒がメチルセロソルブ（エチレングリコールモノメチルエーテル）の場合、アモルホス型ダイマーを還流下、約 13 時間単純分散させることにより F 型ダイマーが得られる。用いる溶媒が DMF（ジメチルホルムアミド）の場合、アモルホス型ダイマーを室温で 10～12 時間、単純分散させることにより G 型ダイマーが得られる。用いる溶媒が 1-クロロナフタレンの場合、アモルホス型ダイマーを還流下、約 15～30 時間単純分散させることにより I 型ダイマーが得られる。

【0045】また、用いる溶媒がシクロヘキサノンや低級アルコールの場合、アモルホス型ダイマーを室温で、約 8 時間、単純分散または湿式粉碎することにより、H 型ダイマーが得られる。

【0046】本発明の新規な結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーは、電子写真技術を応用した複写機などに広く適用されている電子写真感光体のような光導電性材料として有用である。本発明のガリウムフタロシアニンダイマーを有効成分とする光導電材料は、電子写真感光体の電荷発生層に適用された場合に、帯電性が良好で、高感度、高耐久性の感光体を提

供する。

【0047】次に、本発明の光導電材料の適用例について説明する。

【0048】 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーのような有機光導電材料の少なくとも 1 種及び樹脂を備えてなる電子写真有機感光体は、感光層が電荷発生層と電荷輸送層とに分離した積層型のものであってもよく、単層型のものであってもよい。しかし、ガリウムフタロシアニンダイマーの結晶変態の電気特性を有効に発揮させるためには、発生した電荷が捕獲される可能性が小さく、各層がそれぞれの機能を阻害することなく効率よく感光体表面に輸送される二層構造の機能分離型感光体に適用することが好ましい。

【0049】このような機能分離型感光体は、例えば、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを薄膜状に積層して形成される。導電性支持体の基材としては、アルミニウム、ニッケル等の金属、金属蒸着フィルム等を用いることができ、ドラム状、シート状又はベルト状の形態で作製される。

【0050】電子写真用有機感光体への適用は、まず本発明の  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを電荷発生材料として含む電荷発生層を導電性支持体上に薄膜状に形成する。この際の電荷発生層は、ガリウムフタロシアニンダイマーを導電性支持体上に蒸着させ薄膜を形成することもできるが、一般には、結着樹脂を溶媒に溶解した溶液に電荷発生材料を分散させた塗布液を調製して、それを支持体上に塗布することによって形成する。

【0051】 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを分散させる方法としては、ボールミル、サンドミ

ル、ペイントシェイカー等を用いる通常の分散法を採用することができる。

【0052】電荷発生層の塗工手段としては、特に限定されることはなく、例えば、バーコーター、ディップコーター、スピンコーター、ローラーコーター、カレンダーコーター等を適宜使用することができる。乾燥は、30～200℃の温度で 5 分～2 時間、静止又は送風下で行うことができる。

【0053】塗布液用の溶媒としては、ガリウムフタロシアニンダイマーを溶解することなく、均一に分散させ、必要に応じて用いられる結着樹脂を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、テトラリンのような芳香族系溶媒；ジクロルメタン、クロロホルム、トリクロルエチレン、四塩化炭素のようなハロゲン系溶媒；酢酸エチル、酢酸プロピルのようなエステル系溶媒；エチレングリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0054】結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができる。好ましい樹脂としては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリレート等の縮合系樹脂；ポリスチレン、ポリアクリレート、スチレン-アクリル共重合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の付加重合体；ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等の有機光導電性樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。これらは適宜混合して用いることができる。

【0055】上記結着樹脂の使用量は、電荷発生材料に対して、0.1～3 重量比であり、3 重量比よりも大であると、電荷発生層における電荷発生材料濃度が小さくなり感度が悪くなる。電荷発生層の膜厚は、0.05～5.0  $\mu$ m であり、5  $\mu$ m より大きくなると電荷が捕獲される確立が大きくなり感度の低下の原因となるため好ましくない。

【0056】次に電荷発生層の上部に、電荷輸送材料を含む電荷輸送層を薄膜状に形成する。この薄膜形成法としては、電荷発生層と同様な塗工法が用いられ、電荷輸送材料を、必要に応じて結着樹脂と共に溶媒に溶解し、電荷発生層の上部に均一に塗布し、その後乾燥させればよい。

【0057】電荷輸送材料としては、公知のオキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリアジン誘導体、キナゾリン誘導体、トリアリールアミン系化合物、スチリルトリフェニールアミン系化合物、ブタジエン系化合物、カルバゾール系化合物など挙

げられる。

【0058】電荷輸送層を形成する結着樹脂及び溶媒としては、前記電荷発生層に使用されるものと同様なものが使用できる。

【0059】上記結着樹脂の使用量は、電荷輸送材料に対して、0.1～5重量比であり、5重量比よりも大であると、電荷輸送層における電荷輸送材料濃度が小さくなり感度が悪くなる。電荷発生層の膜厚は、5～50 $\mu$ mであり、50 $\mu$ mより大きくなると電荷の輸送に、より多くの時間を要するようになり、又、電荷が捕獲される確率が大きくなり感度の低下の原因となるため好ましくない。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、本発明のCu K $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルは、マックスサイエンス社製の自動X線回折システム「MXP3」を用いて測定した。

	C	H	N	Cl	Ga
理論値%	62.22	2.61	18.14	5.74	11.29
実測値%	62.23	2.52	18.02	6.04	10.39

【0063】実施例1

A型ダイマーの合成

合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン10.0gを濃硫酸300gに温度を0～5℃に保ちながら徐々に溶解させ、この温度で1時間攪拌した。これを氷水1500mlへ、温度が5℃を越えないように攪拌しながら注加し、注加終了後さらに2時間攪拌した。濾過、水洗後、1500mlのイオン交換水へ再分散し、再度濾過した。水洗後ウェットケーキを4%アンモニア水600mlに再分散して、6時間還流下攪拌した。濾過後、ケーキをイオン交換水で念入りに洗浄した後、減圧下、50℃で乾燥し、粉碎して8.72g（収率89.8%）の青色固体を得た。

【0064】次いで、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン130mlに得られた青色固体7.7gを加え、170～180℃で攪拌した。予め付属させたリービッヒコンデンサーか

	C	H	N	Cl	Ga
理論値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	65.07	2.64	18.80	-	10.75

【0067】なお、FD-MS（電界脱離イオン化法）の測定は、下記の条件で測定した。

【0068】

【表3】(1) 測定法

測定機器 MS：JVS-DX303HF（JEOL）

測定条件 FD法、カーボンエミッタ使用

分離能：1500又は500、35～1700 M/Z

加速電圧：2.5kV

イオンマルチプライヤ：1.6～1.8kV

エミッタ電流：0～40mA

\*【0061】合成例1

クロロガリウムフタロシアニンの合成

攪拌器、塩化カルシウム管などの必要器具を備えた1000mlのガラス製4口フラスコにフタロニトリル177.2gと1-クロルナフタレン820ml及び塩化ガリウム50.0gを仕込み、10時間還流下攪拌した。その後、還流を停止し、200℃程度まで放冷後熱時濾過して、熱ジメチルホルムアミド（DMF）3500ml、DMF 3000mlを用いて振りかけ洗浄した。得られたウェットケーキをDMF 800mlに再度分散し、5時間攪拌還流した後、熱濾過後、熱DMF 2500ml、DMF 2000mlを用いて振りかけ洗浄し、メタノール置換後乾燥して青色固体のクロロガリウムフタロシアニン125.0g（収率73.5%）を得た。この化合物のX線回折スペクトル分析による結晶状態を図12に示す。また、元素分析結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

※ら、生成する水を煮沸により反応系内より除去した。水の生成が少なくなったらリービッヒコンデンサーを空冷コンデンサーに替え、3時間還流下、攪拌した。熱時濾過し、DMFによる振りかけ洗浄に引き続き、メタノールによってケーキ中のDMFを置換した。乾燥、粉碎して、X線回折スペクトルにおいて、図1に示すA型結晶状態を有する $\mu$ -オキソガリウムフタロシアニンダイマー7.1g（収率93.6%）を得た。

【0065】得られたものが $\mu$ -オキソガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認するために、赤外吸収スペクトル、FD-MSスペクトル及び元素分析の測定を行った。赤外吸収スペクトルを図13、FD-MSスペクトルを図11に示す。また、元素分析の結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

カソード電圧：5.0kV

試料：DMF溶液

【0069】(2) 測定結果：図11

図中、横軸はM/Z [質量/電荷]、縦軸はRelative Abundance [存在比]を示す。M/Z = 1180 [M+H]<sup>+</sup>に、 $\mu$ -オキソガリウムフタロシアニンダイマーのピークが確認される。

【0070】以上より、本化合物は、 $\mu$ -オキソガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2$

13

の6.8°、12.9°、19.0°、19.6°、20.3°、25.5°、25.9°及び26.9°に回折ピークを示す本発明のA型結晶変態であることが確認された。

#### 【0071】実施例2

アモルホス型ダイマーの合成

実施例1で得られたA型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー7.0gと5mmφガラスビーズ80gを広口瓶に仕込み、試験用分散器（所謂ペイントシェーカー）を用いて2〜3日間乾式粉碎を行った。一部サン

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	64.68	2.71	18.58	-	10.80

【0074】以上より、本化合物は、μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、得られたアモルホス型ダイマーは、ブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.1°に回折ピークを示し、7.1°以外に明確な回折ピークを示さない、本発明のアモルホス型結晶変態であることが確認された。

#### 【0075】実施例3

B型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型μ-オキソ-ガリウム※

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	63.90	3.54	16.90	-	9.89

【0077】以上より、本化合物は、μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の8.1°、8.7°、9.2°、10.4°、15.1°、15.9°、17.0°、21.7°、22.3°、22.9°、24.3°、28.8°、29.4°及び30.5°に回折ピークを示す本発明のB型結晶変態であることが確認された。

#### 【0078】実施例4

C型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型μ-オキソ-ガリウム★

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	62.72	3.48	14.97	-	10.64

【0080】以上より、本化合物は、μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.7°、16.0°、24.9°及び26.3°に回折ピークを示す本発明のC型結晶変態であることが確認された。

#### 【0081】実施例5

D型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー1.0gにアミルアルコール3

14

\*ブリリングし、結晶変態の変化が止まったところで、ふるいを用いてガラスビーズを分離し、6.8gのアモルホス型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを青色固体として得た。

【0072】この化合物のX線回折スペクトルを図2に、赤外吸収スペクトルを図14に、FD-MSの結果を図11に示す。また、この化合物の元素分析の結果を表4に示す。

#### 【0073】

【表4】

※フタロシアニンダイマー1.0gにエチレングリコール30mlを加え、室温で、16時間、ペイントシェーカーにて湿式粉碎した。フタロシアニンダイマーを濾取し、メタノール置換後減圧下乾燥し、0.96gのB型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図3に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表5に示す。

#### 【0076】

【表5】

★フタロシアニンダイマー1.0gにシクロヘキサノン30mlを加え、還流下、30〜40時間攪拌分散した。放冷後、フタロシアニンダイマーを濾取し、メタノール置換後減圧下乾燥し、0.61gのC型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図4に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表6に示す。

#### 【0079】

【表6】

0mlを加え、還流下、10時間攪拌分散した。放冷後、フタロシアニンダイマーを濾取し、メタノール置換後減圧下乾燥し、0.91gのD型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図5に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表7に示す。

#### 【0082】

【表7】

15

16

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	66.15	4.03	16.97	-	9.90

【0083】以上より、本化合物は、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.3^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $22.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$  及び  $27.8^\circ$  に回折ピークを示す本発明のD型結晶変態であることが確認された。

#### 【0084】実施例6

##### E型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー1.0gにジグライム30ml \*

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	66.60	2.87	18.50	-	10.60

【0086】以上より、本化合物は、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.7^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $24.2^\circ$  及び  $27.6^\circ$  に回折ピークを示す本発明のE型結晶変態であることが確認された。

#### 【0087】実施例7

##### F型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー1.0gにメチルセロソルブ \*

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	67.07	3.29	17.76	-	10.35

【0089】以上より、本化合物は、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.7^\circ$ 、 $8.2^\circ$ 、 $11.1^\circ$ 、 $12.4^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $15.3^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 、 $18.8^\circ$ 、 $22.1^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $27.0^\circ$ 、 $28.7^\circ$ 、 $29.1^\circ$  及び  $29.4^\circ$  に回折ピークを示す本発明のF型結晶変態であることが確認された。

#### 【0090】実施例8

##### G型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型  $\mu$ -オキソ-ガリウム★40

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	63.76	2.85	18.65	-	10.07

【0092】以上より、本化合物は、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 、 $21.9^\circ$ 、 $22.2^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、 $25.8^\circ$  及び  $28.2^\circ$  に回折ピークを示す本発明のG型結晶変態であることが確認された。

10

\*を加え、還流下、24時間攪拌分散した。放冷後、フタロシアニンダイマーを濾取し、メタノール置換後減圧下乾燥し、0.60gのE型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図6に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表8

【0085】

【表8】

※ (エチレングリコールモノメチルエーテル) 30ml を加え、還流下、13時間攪拌分散した。放冷後、フタロシアニンダイマーを濾取し、メタノール置換後減圧下乾燥し、0.88gのF型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図7に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表9に示す。

【0088】

【表9】

30★フタロシアニンダイマー1.0gにDMF 30ml を加え、室温で、10~12時間攪拌分散した。フタロシアニンダイマーを濾取し、酢酸エチルで置換後、減圧下乾燥し、0.84gのG型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図8に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表10に示す。

【0091】

【表10】

#### 【0093】実施例9

##### H型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー1.0gにシクロヘキサノン30mlを加え、室温で、8時間攪拌分散した。フタロシアニンダイマーを濾取し、メタノール置換後、減圧下乾燥し、0.97gのH型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシ

50

アニンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図9に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表11\*

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	64.56	3.20	17.95	-	10.39

【0095】以上より、本化合物は、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.6^\circ$ 、 $16.4^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 及び $26.6^\circ$ に回折ピークを示す本発明のH型結晶変態であることが確認された。

#### 【0096】実施例10

##### 1型ダイマーの合成

実施例2で得られたアモルホス型 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアンダイマー1.0gに1-クロロナフタレ

	C	H	N	Cl	Ga
計算値%	65.12	2.73	18.98	-	11.81
実測値%	64.68	2.71	18.58	-	10.80

【0098】以上より、本化合物は、 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアンダイマーであることを確認した。また、X線回折スペクトルから、ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $6.5^\circ$ 、 $13.1^\circ$ 、 $19.0^\circ$ 、 $19.7^\circ$ 、 $25.4^\circ$ 及び $26.3^\circ$ に回折ピークを示す本発明のI型★

\*に示す。

【0094】

【表11】

10

※30mlを加え、還流下、10~15時間攪拌分散した。放冷後、フタロシアンダイマーを濾取し、メタノール置換後減圧下乾燥し、0.86gのI型 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアンダイマーを青色固体として得た。この化合物のX線回折スペクトルを図10に、FD-MSの結果を図11に示した。また、この化合物の元素分析の結果を表12に示す。

【0097】

【表12】

20★結晶変態であることが確認された。

【0099】実施例1~10の操作を表13に要約した。

【0100】

【表13】

実施例	原料フタロシアン/溶媒	結晶変換条件 温度(°C) 時間	変換法	結晶変態
1	Cl-GaPc	-	-	A型
2	A型ダイマー	約室温	2~3日	乾式粉碎
3	Pc-Am/エチレン glycol	室温	16時間	湿式粉碎
4	Pc-Am/シクロヘキサノン	還流	30~40時間	単純分散
5	Pc-Am/アミルアルコール	還流	10時間	単純分散
6	Pc-Am/ジギライム	還流	24時間	単純分散
7	Pc-Am/メチルセソルブ	還流	13時間	単純分散
8	Pc-Am/DMF	室温	10~12時間	単純分散
9	Pc-Am/シクロヘキサノン	室温	8時間	単純分散
10	Pc-Am/1-クロロナフタレン	還流	12~15時間	単純分散

表中、Pc-Amは、実施例2で得られたアモルホス型ダイマーを示す。Cl-GaPcは、クロロガリウムフタロシアンを示す。

#### 【0101】実施例11~30

これらの実施例では、本発明の新規な結晶変態を有する $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアンダイマーを積層型電子写真感光体に応用した例を説明する。

#### 【0102】実施例11

実施例1で得られたA型結晶変態を有する電荷発生材(CG材)としての $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアンダイマー0.2g、ポリビニルブチラル樹脂[積水化学社製のエレクトックスBH-3]0.2g、シクロヘキサノン59.6g及び3mmφガラスビーズ50gを広口瓶に入れ、ペイントシェーカーで1時間攪拌後、これをアルミニウム板上に膜

40

厚が0.5 $\mu$ mになるようバーコーターを用いて製膜し、風乾させ電荷発生層を形成した。次に、電荷輸送材(CT材)として1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,3-ブタジエン[高砂香料社製のT-405]1.5g、ポリカーボネート樹脂[帝人社製のバンライトL-1250]1.5g及び塩化メチレン57.0gを広口瓶に入れ、超音波分散により均一な溶液を調製した。これを電荷発生層の上に、バーコーターを用いて塗布し、室温で乾燥して、膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した積層型電子写真感光体を作製した。

#### 【0103】実施例12

50

実施例11において用いたCT材:1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,3-ブタジエンを、4-ベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド-1,1'

-ジフェニルヒドラゾン〔高砂香料社製のCTC-191〕に代えた他は、実施例11と同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0104】実施例13

実施例11において用いたCG材：A型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（A型ダイマー）を、アモルホス型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（アモルホス型ダイマー）に代えた他は、実施例11と同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0105】実施例14～30

実施例11で用いたCG材及びCT材を表12に示すものに代え、実施例11と同様にして本発明の電子写真感光体を作製した。

#### 【0106】比較例1

実施例12において用いたCG材としてのA型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（A型ダイマー）の代りに、特公平3-35064号公報記載の方法により合成したY型チタニルフタロシアニンを用いた以外は実施例12と同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0107】比較例2

実施例12において用いたCG材としてのA型μ-オキ\*

\*ソーガリウムフタロシアニンダイマー（A型ダイマー）の代りに、特公平3-78872号公報記載の方法により合成したX型無金属フタロシアニンを用いた以外は、実施例12と同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0108】比較例3

実施例12において用いたCG材としてのA型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（A型ダイマー）の代りに、合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンを用いた以外は実施例12と同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0109】感光体特性評価

上記実施例11～30及び比較例1～3において作製した感光体を用いて、電子写真特性の測定を行った。測定は、静電気帯電試験装置EPA-8200〔川口電気社製〕を用い、-8.0kVでSTAT3モードで帯電し、2.0秒間暗所放置後、5.0luxの白色光を10.0秒間照射して、帯電電位（Vo）、半減露光量感度（E<sub>1/2</sub>）、残留電位（Vr）について測定し評価した。以上の測定結果を表14にまとめた。

#### 【0110】

#### 【表14】

実施例	CG材 結晶変態/処理溶媒	CT材	帯電電位 Vo (V)	半減露光量 E <sub>1/2</sub> (Lux·sec)	残留電位 Vr (V)
11	A型/ -	T-405	-196	4.97	-4.3
12	A型/ -	CTC-191	-259	6.40	-6.7
13	アモルホス型/ -	T-405	-120	2.04	-4.7
14	アモルホス型/ -	CTC-191	-160	4.09	-1.3
15	B型/エチレン/リコール	T-405	-175	4.06	-5.0
16	B型/エチレン/リコール	CTC-191	-237	-	-8.3
17	C型/シクロヘキサノン	T-405	-189	7.46	-5.3
18	C型/シクロヘキサノン	CTC-191	-239	18.55	-38.0
19	D型/アミルアルコール	T-405	-139	1.94	-5.3
20	D型/アミルアルコール	CTC-191	-194	6.05	-4.0
21	E型/ジグライム	T-405	-234	5.89	-4.7
22	E型/ジグライム	CTC-191	-248	9.54	-12.3
23	F型/メチルセロソルブ	T-405	-195	5.47	-3.7
24	F型/メチルセロソルブ	CTC-191	-234	-	-12.7
25	G型/DMF	T-405	-132	0.82	-5.7
26	G型/DMF	CTC-191	-218	1.51	-1.3
27	H型/シクロヘキサノン	T-405	-185	3.56	-5.0
28	H型/シクロヘキサノン	CTC-191	-232	8.42	-5.0
29	I型/1-クロロナフタレン	T-405	-137	2.18	-5.0
30	I型/1-クロロナフタレン	CTC-191	-184	3.13	0.0
比較例					
1	チタニルフタロシアニン	CTC-191	-173	1.09	-2.0
2	X型無金属フタロシアニン	CTC-191	-195	4.09	-2.0
3	クロロガリウムフタロシアニン	CTC-191	-240	8.29	-7.7

DMF : ジメチルホルムアミド

T-405 : 1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,3-ブタジエン〔高砂香料社製〕

CTC-191: 4-ベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド-1,1'-ジ  
フェニルヒドラゾン [高砂香料社製]

— : 評価不能

#### 【0111】実施例31

実施例26のG型ダイマー、実施例30のI型ダイマー、比較例1のY型チタニルフタロシアンニン及び比較例2のX型無金属フタロシアンニンをCG材として用いて、実施例11と同様にして積層型電子写真感光体をそれぞれ作製した。

【0112】バンドパス干渉フィルターを用いて450 10  
~900nmの間において50nm間隔で照射光の波長を変化させること以外は上述の感光体特性評価と同様にして、電子写真感光体を帯電させた。露光エネルギーは1.00μWとした。それぞれの波長における初期帯電量( $V_{ex}$  [V])及び半減露光感度( $E_{1/2}$  [μJ/cm<sup>2</sup>])を測定した。結果を図15に示す。

【0113】次いで、実施例26のG型ダイマー、比較例1のY型チタニルフタロシアンニン及び比較例2のX型無金属フタロシアンニンをCG材として用いて、実施例11と同様にして積層型電子写真感光体をそれぞれ作製した。 20

【0114】静電気帯電試験装置EPA-8200を耐久性測定モードとし、感光体特性評価と同様の条件で、電子写真感光体を帯電させた。耐久性測定モードでは、帯電する操作を約100回繰り返した。そして、それに伴う帯電電位(Vo)、半減露光量感度( $E_{1/2}$ )の変化を測定した。結果を図16及び図17に示す。

#### 【0115】

【発明の効果】特にD型、E型、F型、G型及びI型ダイマーを用いた電子写真感光体は、感光特性が良好であった。なかでもG型、I型ダイマーを用いたものは再現性もよく、優れた感光体特性を示した。 30

【0116】Y型チタニルフタロシアンニンやX型無金属フタロシアンニンについて同じ条件で評価した結果と比較すると、本発明のμ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンは、感光体の電荷発生材として実用し得ることが解る。なお、バインダーや電荷輸送材等とのマッチングに関しては、鋭意研究中である。

【0117】本発明のμ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンは、半減露光量感度に於いてはX型無金属フタロシアンニン以上の感度を有し、また、繰り返し耐久性についてはチタニルフタロシアンニンに比べ格段に優れたものであって、電子写真感光体の電荷発生剤として有用である。 40

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたA型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルであ

る。

【図2】 実施例2で得られたアモルホス型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図3】 実施例3で得られたB型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図4】 実施例4で得られたC型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図5】 実施例5で得られたD型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図6】 実施例6で得られたE型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図7】 実施例7で得られたF型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図8】 実施例8で得られたG型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図9】 実施例9で得られたH型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図10】 実施例10で得られたI型μ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図11】 本発明のμ-オキソ-ガリウムフタロシアンニンのFD-MSスペクトルである。

【図12】 合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアンニンのX線回折スペクトルである。

【図13】 実施例1で得られたA型μ-オキソ-ガリウムアルミニウムフタロシアンニンの赤外吸収スペクトルである。

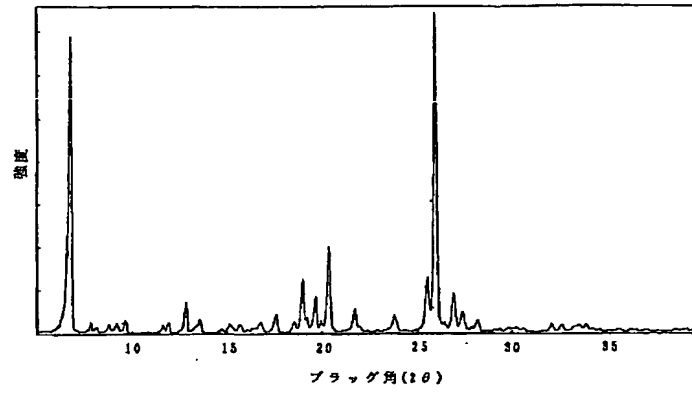
【図14】 実施例2で得られたアモルホス型μ-オキソ-ガリウムアルミニウムフタロシアンニンの赤外吸収スペクトルである。

【図15】 本発明の感光体の分光感度を示すグラフである。

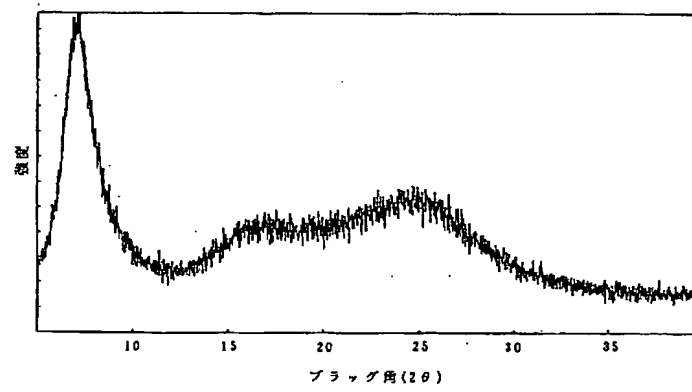
【図16】 本発明の感光体の電位耐久性を示すグラフである。

【図17】 本発明の感光体の感度耐久性を示すグラフである。

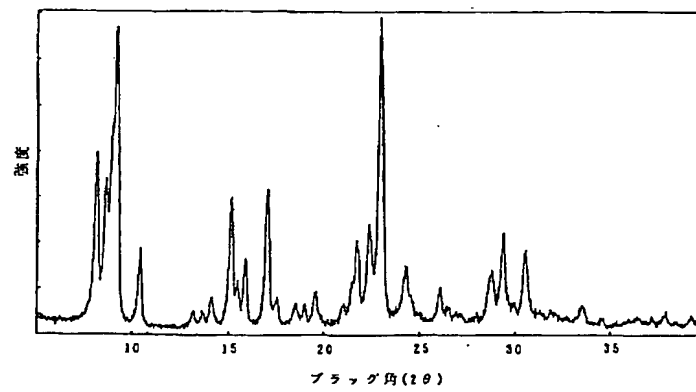
【図1】



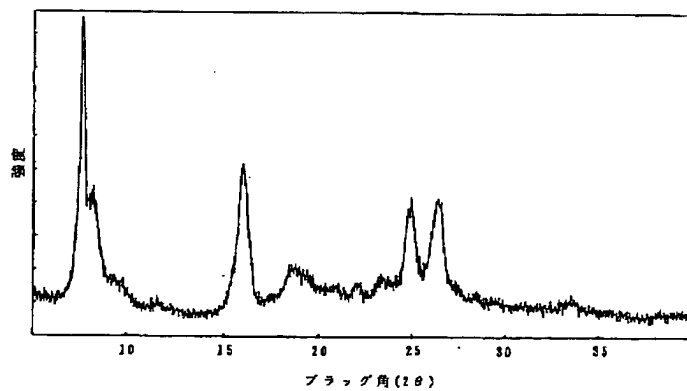
【図2】



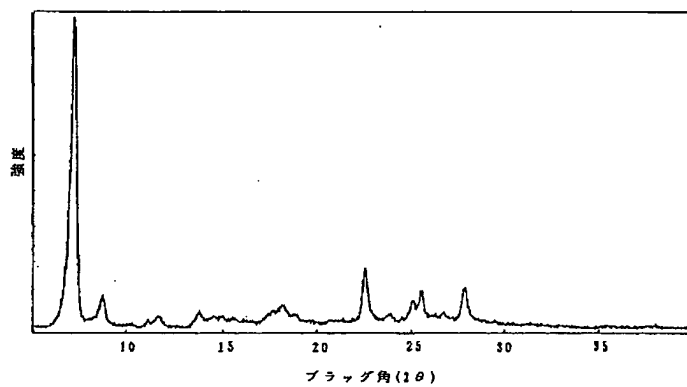
【図3】



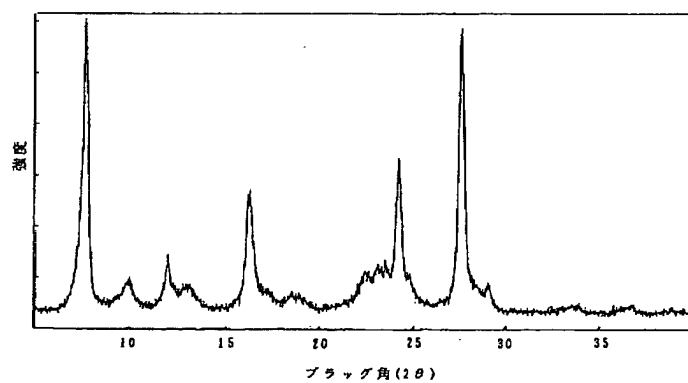
【図4】



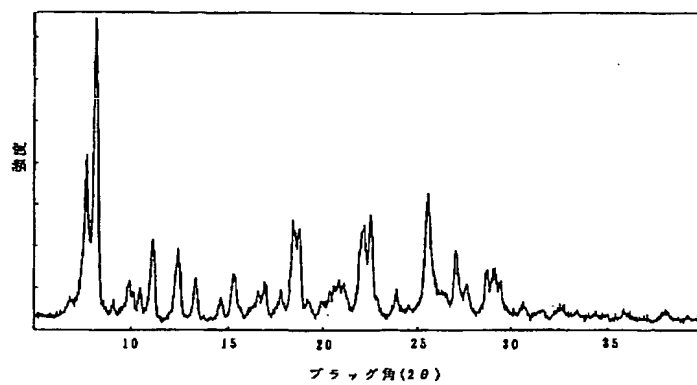
【図5】



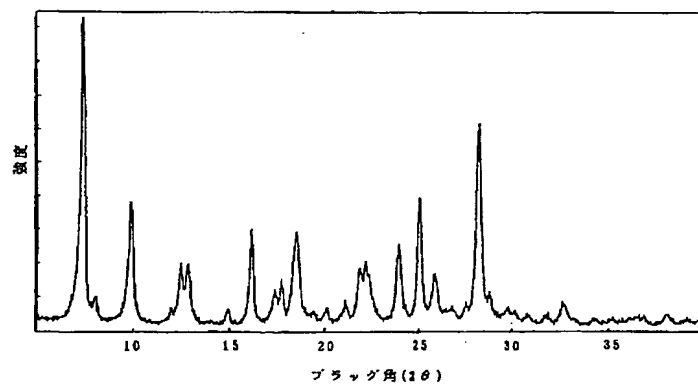
【図6】



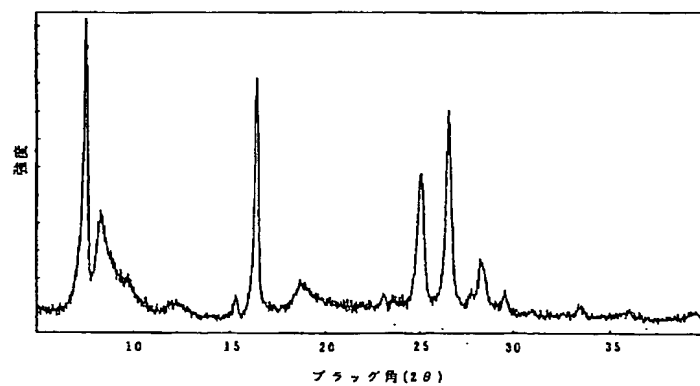
【図7】



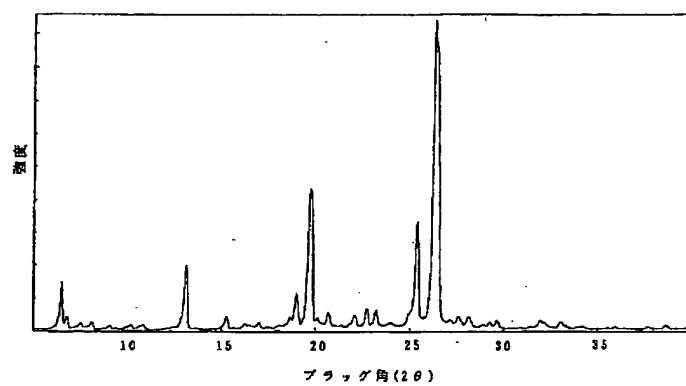
【図8】



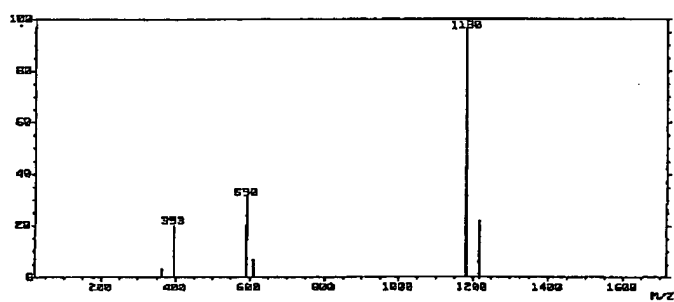
【図9】



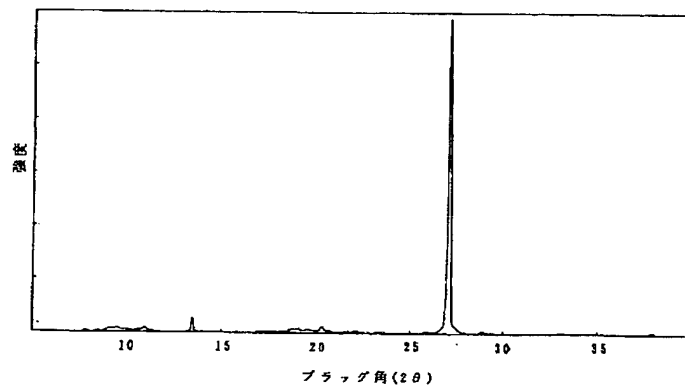
【図10】



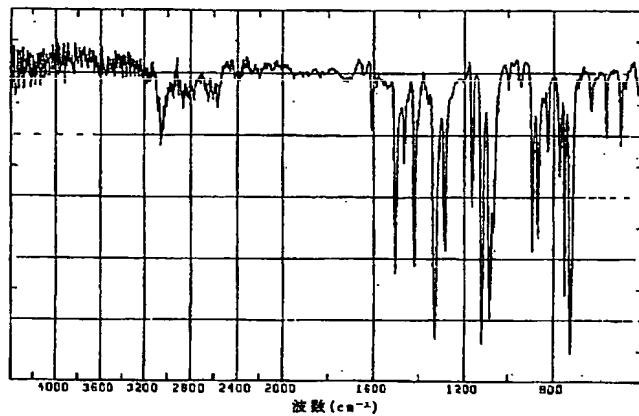
【図11】



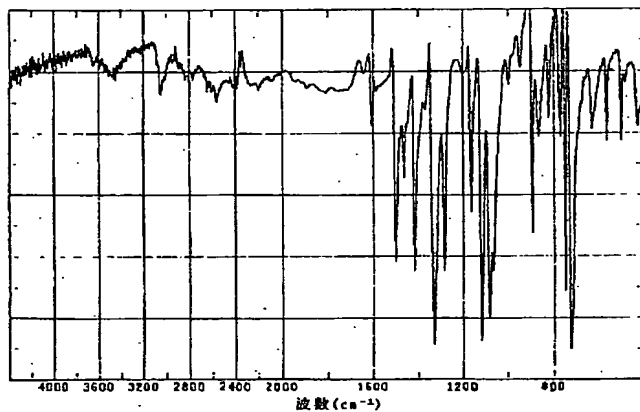
【図12】



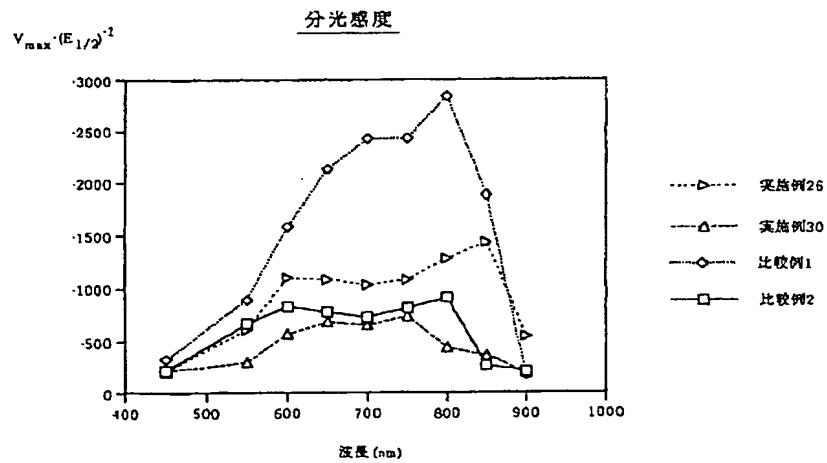
【図13】



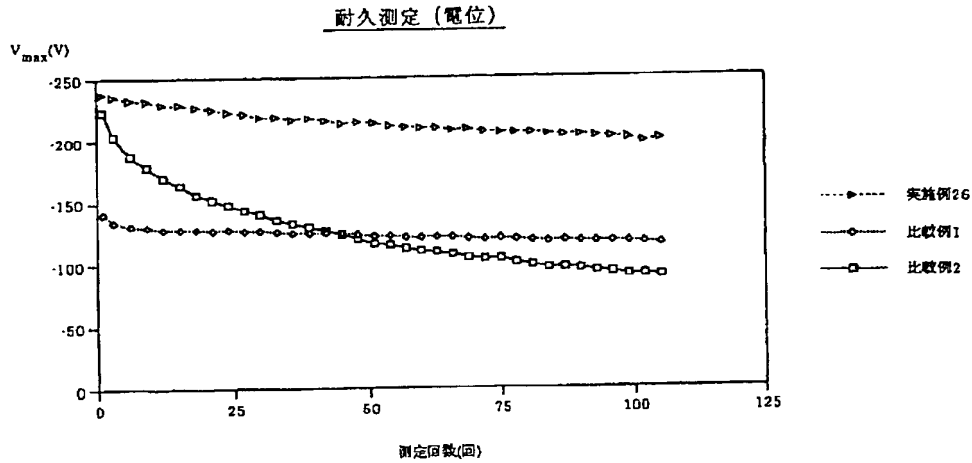
【図14】



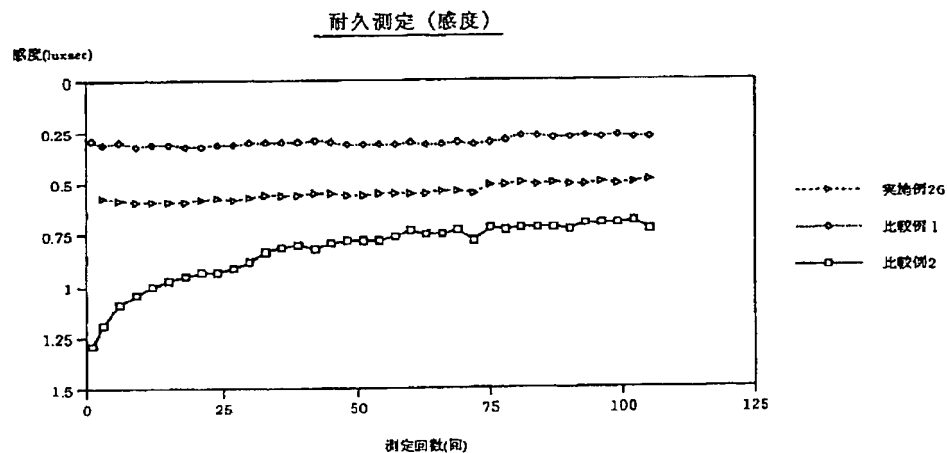
【図15】



【図16】



【図17】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年8月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】  $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.3^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $22.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$  及び  $27.8^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有する  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー [D型]。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(1)  $6.8^\circ$ 、 $12.9^\circ$ 、 $19.0^\circ$ 、 $19.6^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $25.9^\circ$  及び  $26.9^\circ$  に回折ピークを示す結晶変態を有するA型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「A型ダイマー」又は単に「A型」と言う。）；

(2)  $7.1^\circ$  に回折ピークを示し、 $7.1^\circ$  以外に明確な回折ピークを示さないアモルホス型  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「アモルホス型ダイマー」又は単に「アモルホス型」と言う。）；

(3)  $8.1^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $9.2^\circ$ 、 $10.4^\circ$ 、 $15.$

1°、15.9°、17.0°、21.7°、22.3°、22.9°、24.3°、28.8°、29.4°及び30.5°に回折ピークを示す結晶変態を有するB型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「B型ダイマー」又は単に「B型」と言う。）；

（4）7.7°、16.0°、24.9°及び26.3°に回折ピークを示す結晶変態を有するC型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「C型ダイマー」又は単に「C型」と言う。）；

（5）7.3°、8.8°、22.6°、25.5°及び27.8°に回折ピークを示す結晶変態を有するD型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「D型ダイマー」又は単に「D型」と言う。）；

（6）7.7°、16.3°、24.2°及び27.6°に回折ピークを示す結晶変態を有するE型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「E型ダイマー」又は単に「E型」と言う。）；

（7）7.7°、8.2°、11.1°、12.4°、13.3°、15.3°、18.5°、18.8°、22.1°、22.5°、25.5°、27.0°、28.7°、29.1°及び29.4°に回折ピークを示す結晶変態を有するF型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「F型ダイマー」又は単に「F型」と言う。）；

（8）7.4°、9.9°、12.5°、12.9°、16.1°、18.5°、21.9°、22.2°、24.0°、25.1°、25.8°及び28.2°に回折ピークを示す結晶変態を有するG型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「G型ダイマー」又は単に

「G型」と言う。）；

（9）7.6°、16.4°、25.1°及び26.6°に回折ピークを示す結晶変態を有するH型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「H型ダイマー」又は単に「H型」と言う。）；及び

（10）6.5°、13.1°、19.0°、19.7°、25.4°及び26.3°に回折ピークを示す結晶変態を有するI型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマー（以下、「I型ダイマー」又は単に「I型」と言う。）；を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成できる。μ-オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーについての上記A～I型の結晶変態は新規である。本発明はこれらの製造方法も提供する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】

【表3】(1) 測定法

測定機器 MS: JVS-DX303HF (JEOL社製)

測定条件 FD法、カーボンエミッター使用

分離能: 1500又は500、35～1700 M/Z

加速電圧: 2.5 kV

イオンマルチプライヤ: 1.6～1.8 kV

エミッター電流: 0～40 mA

カソード電圧: 5.0 kV

試料: DMF溶液

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 13 年 3 月 13 日 (2001. 3. 13)

【公開番号】特開平 10-88023  
 【公開日】平成 10 年 4 月 7 日 (1998. 4. 7)  
 【年通号数】公開特許公報 10-881  
 【出願番号】特願平 8-243381  
 【国際特許分類第 7 版】

C09B 67/50  
 C07D 519/00 311  
 G03G 5/06 371

【F I】

C09B 67/50 Z  
 C07D 519/00 311  
 G03G 5/06 371

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 11 月 19 日 (1999. 11. 19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】単純分散は、上述の特定の溶媒を用いて結晶変態の変化が進行しなくなるまで行う。一般には、室温～溶媒の還流温度で 5～50 時間、好ましくは 10～20 時間行われる。単純分散工程が 5 時間を下回ると結晶変態の形成が不十分となり、50 時間を上回って行っても一般に有意な効果が得られない。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

\* 【補正内容】

【0050】電子写真用有機感光体への適用は、まず本発明の  $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーを電荷発生材料として含む電荷発生層を導電性支持体上に薄膜状に形成する。この際の電荷発生層は、ガリウムフタロシアニンダイマーを導電性支持体上に蒸着させ薄膜を形成することもできるが、一般には、結着樹脂を溶媒に溶解した溶液に電荷発生材料を分散させた塗布液を調製して、それを支持体上に塗布することによって形成する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正内容】

【0100】

\* 【表 13】

実施例	原料フタロシアニン／溶媒	結晶変換条件 温度(°C) 時間	変換法	結晶変態
1	Cl-GaPc	— —	—	A 型
2	A 型ダイマー	約室温 2～3日	乾式粉碎	アモルホス型
3	PC-Am／エチレンジクロール	室温 16時間	湿式粉碎	B 型
4	PC-Am／シクロヘキサノン	還流 30～40時間	単純分散	C 型
5	PC-Am／7ミルアルコール	還流 10時間	単純分散	D 型
6	PC-Am／ジグライム	還流 24時間	単純分散	E 型
7	PC-Am／メチルセロソルブ	還流 13時間	単純分散	F 型
8	PC-Am／DMF	室温 10～12時間	単純分散	G 型
9	PC-Am／シクロヘキサノン	室温 8時間	単純分散	H 型
10	PC-Am／1-クロロナフタレン	還流 10～15時間	単純分散	I 型

表中、PC-Amは、実施例 2 で得られたアモルホス型ダイマーを示す。Cl-GaPcは、クロロガリウムフタロシアニンを示す。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正内容】

【0117】本発明の $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニンダイマーは、半減露光量感度に於いてはX型無金属

フタロシアニン以上の感度を有し、また、繰り返し耐久性についてはチタニルフタロシアニンに比べ格段に優れるものであって、電子写真感光体の電荷発生剤として有用である。

**This Page Blank (uspto)**